

Bakalářská práce

Žárupevné kobaltové slitiny
Refractory Cobalt Alloys

Jméno autora: Jindřich Klus

Rok odevzdání: 2021

Abstrakt

Tato bakalářská práce se zabývá kobaltovými žárupevnými slitinami, analýzou struktur dvou kobaltových slitin pro sklářský průmysl a stanovením jejich mechanických vlastností při zvýšených teplotách.

Teoretická část se zabývá kobaltem, jeho vlastnostmi, výrobou a kobaltovými slitinami. U kobaltových slitin je věnována zvýšená pozornost žárupevným slitinám kobaltu.

V praktické části bylo u dvou vzorku slitin určeno chemické složení, dále byla provedena strukturní analýza a byly stanoveny mechanické vlastnosti za zvýšených teplot pomocí tahové zkoušky.

Klíčová slova

Kobalt, kobaltová žárupevná slitina, kobaltová superslitina, stellite.

Abstract

This bachelor thesis deals with cobalt refractory alloys, analysis of structures of two cobalt alloys for the glass industry and determination of their mechanical properties at elevated temperatures.

The theoretical part deals with cobalt, its properties, production, and cobalt alloys. In the case of cobalt alloys, increased attention is given to heat-resistant cobalt alloys.

In the practical part, the chemical composition of two samples of alloys were determined, then a structural analysis was performed and the mechanical properties at elevated temperatures were determined by means of a tensile test.

Keywords

Cobalt, cobalt heat-resistant alloy, cobalt superalloy, stellite.

Poděkování

Rád bych poděkoval mému vedoucímu bakalářské práce prof. Ing. Zdeňku Jonšovi, Csc., za vstřícnost, ochotu a trpělivost při zpracovávání bakalářské práce a jeho odborné vedení.

Obsah

1 Úvod.....	6
2 Teoretická část.....	7
2.1 Kobalt	7
2.2 Historie kobaltu:	7
2.3 Základní Fyzikálně-chemické vlastnosti	7
2.4 Výskyt.....	8
2.5 Výroba	8
2.5.1 Hydrometalurgická metoda.....	8
2.5.2 Pyrometalurgická metoda	10
2.6 Použití.....	10
2.6.1 Kobalt jako barvivo.....	10
2.6.2 Kobalt ve zdravotnictví.....	11
2.6.3 Kobalt v katalyzátorech	12
2.6.4 Kobalt v bateriích.....	12
2.6.5 Kobalt v letectví.....	12
2.6.6 Kobalt ve sklářství	13
2.7 Slitiny kobaltu	14
2.7.1 Slitiny s elektromagnetickými vlastnostmi.....	14
2.7.2 Biokompatibilní slitiny	15
2.7.3 Slitiny odolné proti otěru	15
2.7.4 Slitiny odolné vůči korozi.....	16
2.7.5 Žárupevné slitiny kobaltu	16
2.8 Výroba kobaltových žárupevných slitin.....	21
2.8.1 Odlévání kobaltových žárupevných slitin.....	24
2.8.2 Kování kobaltových žárupevných slitin.....	26
2.8.3 Výroba kobaltových slitin pomocí práškové metalurgie	26
3 Praktická část – Analýza struktury a stanovení mechanických vlastností za zvýšených teplot dvou typů kobaltových žárupevných slitin pro sklářský průmysl.....	28
3.1 Materiál a experimentální technika	28
3.2 Výsledky.....	28

3.2.1	Chemické složení	28
3.2.2	Mikrostruktura	29
3.2.3	Fázová analýza	29
3.2.4	Mechanické vlastnosti za zvýšených teplot	31
4	Závěr.....	37
	Seznam použité literatury	38

1 Úvod

Žárupevné slitiny, často také nazývané superslitiny, jsou slitiny niklu, kobaltu, nebo železa, které odolávají plastické deformaci při vysokoteplotní expozici. Představují slitiny odolné proti tečení neboli creepu.

Žárupevné slitiny jsou klíčovým materiálem v mnoha průmyslových odvětvích. Největší uplatnění žárupevných slitin je v leteckém průmyslu na výrobu částí proudových motorů, ale uplatňují se všude, kde kvůli vysokým provozním teplotám jiné konvenční slitiny selhávají.

Tato práce se věnuje kobaltovým žárupevným slitinám, které vynikají vysokou tvrdostí a odolností proti sulfidické korozi.

2 Teoretická část

2.1 Kobalt

Kobalt má chemickou značku Co, latinský název Cobaltum, atomové číslo 27, má lesklý stříbrný, mírně namodralý vzhled. Patří mezi neželezné těžké kovy a má feromagnetické vlastnosti [1].

2.2 Historie kobaltu:

Kobalt byl objeven švédským chemikem Georgem Brandtem. V roce 1735 se mu podařilo izolovat samostatný kobalt a své výsledky uveřejnil v roce 1739. První důkazy o použití kobaltu pocházejí již z roku 2600 př. n. l., kde se jeho sloučeniny používaly jako modré barvivo na keramiku, která se nalézala v starověkých egyptských kobkách [2].

2.3 Základní Fyzikálně-chemické vlastnosti

Tab. 1 Základní fyzikální vlastnosti kobaltu [1]

Atomové číslo	27
Skupina	9.
Relativní atomová hmotnost	58,93 g.mol ⁻¹
Hustota	8,85 g.cm ⁻³
Teplota tavení	1495° C
Teplota varu	2927° C
Krystalové struktury	Do teploty 421° C: α - HTU (HCP) Nad teplotu 421°C: β - KPC (FCC)
Elektrická vodivost	1,7.10 ⁻⁷ S.m ⁻¹
Tepelná vodivost	13.10 ⁻⁸ K ⁻¹
Modul pružnosti v tahu	209 GPa
Teplota Curieova bodu	1121° C

Na vzduchu a ve vodě je kobalt stálý. Je rozpustný v roztoku slabě koncentrované kyseliny dusičné a také v silných kyselinách za vzniku vodíku.

Pokud se zahřeje na teplotu 300° začne reagovat s kyslíkem za vzniku oxidu kobaltnatého CoO, při ohřátí na teplotu 500° C vznikne oxid kobaltnato-kobaltitý [1].

2.4 Výskyt



Obr. 1 – Kobaltové naleziště v Konžské demokratické republice [4]

V přírodě se vyskytuje převážně spolu s niklem a vždy jen ve sloučeninách. Kobaltové sloučeniny se v malých množstvích často vyskytují v horninách, zemině, rostlinách nebo živočiších. Průměrný obsah v zemské kůře se pohybuje pod 0,01 hm.%. Rudy kobaltu jsou většinou obsaženy v rudách niklu nebo také v rudách mědi a olova. Mezi jeho hlavní rudy patří: heterogenit $\text{CoO}(\text{OH})$ a erytrit $\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, další významné rudy jsou smaltin CoAs_2 , linnaeit Co_3S_4 , carrollit CuCo_2S_4 a kobaltin CoAsS . Minerál s největším obsahem kobaltu je kobaltpentlandit Co_9S_8 , který obsahuje 67,4 % Co [1], [6].

2.5 Výroba

Kobalt se převážně získává jako vedlejší produkt z měděných rud (58 %), samostatně se získává jen z arsenikových rud z Marockých a Kanadských dolů. Největším producentem kobaltu jsou v doly v Demokratické republice Kongo, které v roce 2020 byly zodpovědné za 55% světové produkce [3]. Další významný podíl na výrobu kobaltu mají niklové sulfidické rudy a laterity s vysokým obsahem niklu.

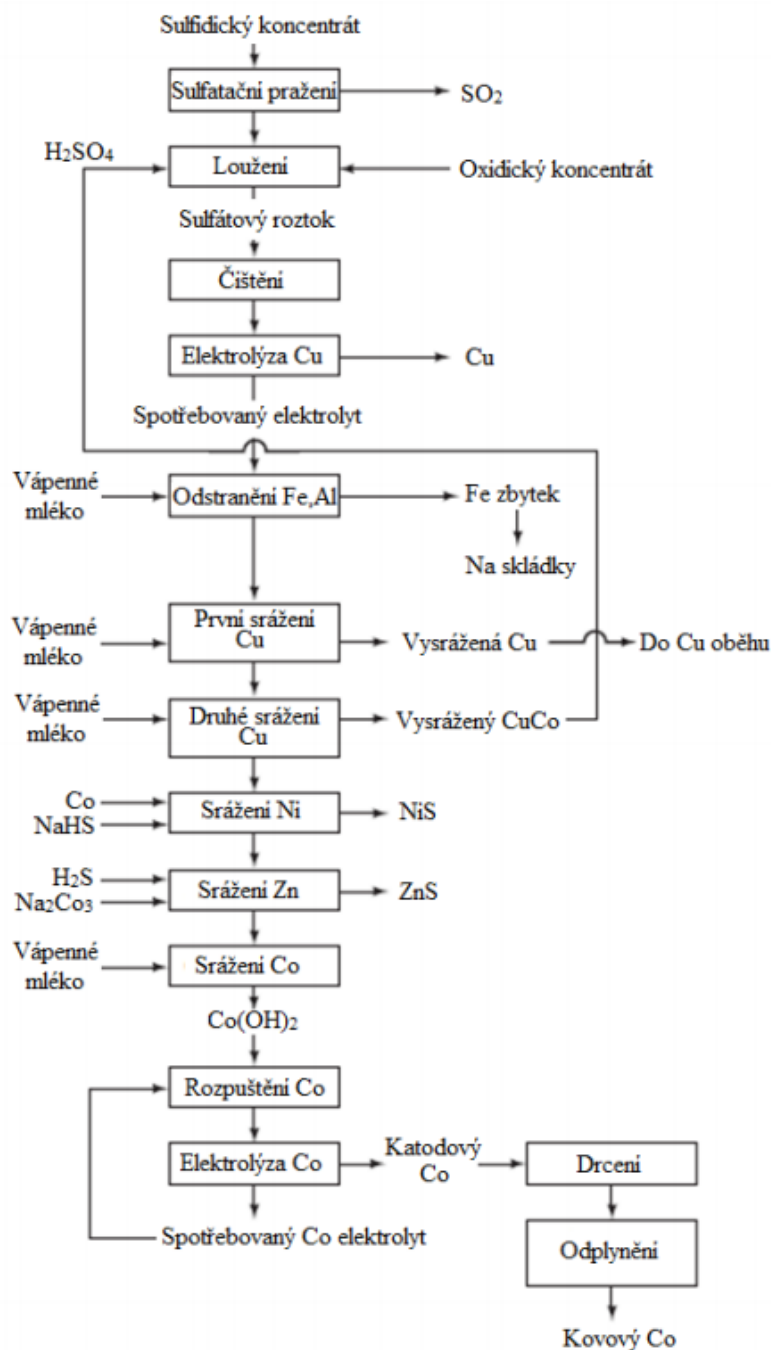
Ke zpracování rud s obsahem kobaltu se využívají primárně metody hydrometalurgické a pyrometalurgické. Jelikož se kobalt většinou získává jako druhotná surovina z rud mědi nebo niklu, jeho metoda výroby je závislá na tom, který kov zrovna doprovází [6].

2.5.1 Hydrometalurgická metoda

Tato metoda se uplatňuje u sulfidických měděných rud, kterou doprovází kobalt. Jak bylo dříve zmíněno většina kobaltu se právě získává z měděných rud, a proto je hydrometalurgická metoda nečastější způsob průmyslové výroby kobaltu [6].

Princip této metody je v loužení sulfidické mědnaté rudy s obsahem kobaltu v kyselině sírové.

Kobalt se v tomto procesu získává ze spotřebovaného elektrolytu, který se nejdříve musí zbavit železa a hliníku.



Obr. 2 – Schéma výroby kobaltu hydrometalurgickou výrobou [9]

Jak lze vidět na obr.2 kobalt se získává vysrážením Co vápenným mlékem na hydroxid kobaltnatý $\text{Co}(\text{OH})_2$, ten se následně rozpustí a přidá do síranového elektrolytu, kde se pomocí elektrolýzy rafinuje a získá se již čistý kov [6], [9].

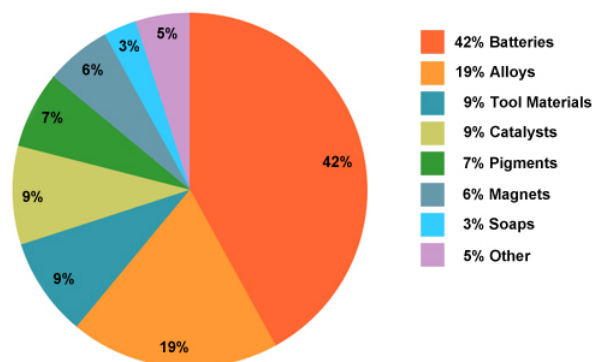
Podobně jako u mědi, se může kobalt získávat jako vedlejší produkt v elektrolytické rafinaci niklu ze spotřebovaného elektrolytu [6], [9].

2.5.2 Pyrometalurgická metoda

Výroba kobaltu touto metodou se provádí tavením kobaltové rudy za přítomnosti ledku (NH_4NO_3) a sody (NaHCO_3). Po roztavení je tavenina rozpuštěna v HCl , kovy se z roztoku vysrážejí pomocí sirovodíku. Po filtraci se kobalt vyloučí ve formě $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, následuje kalcinace a poté redukce antracitem v elektrické peci na surový kovový kobalt. Ze surového kobaltu se odlíjí elektrodové plechy na následnou elektrolytickou rafinaci [1].

2.6 Použití

Na následujícím obr. 3 je uvedeno různé využití kobaltu v roce 2018.



Obr. 3 – využití kobaltu [7]

V současnosti je nejvíce využíván v lithiových bateriích. V roce 2018 to činilo až 42% celosvětové produkce kobaltu (viz obr. 3), druhé nejčastější použití bylo ve slitinách, buďto přímo na výrobu slitin kobaltu nebo jako přídavný prvek v ocelích. Díky svým jedinečným vlastnostem má ale i spousty dalších uplatnění.

2.6.1 Kobalt jako barvivo

Historicky jako první bylo jeho využití jako barvivo. Odhaduje se, že se používal již v roce 2600 př. n. l. jako modré barvivo na keramiku v staroegyptských hrobkách [2].

Kobaltová barviva jsou velmi potentní, ale také stabilní a dobře rozpustné. Při použití ve sklech již v koncentracích 2ppm jim dodává modrý nádech a při koncentracích 200ppm je

zbarví do sytě modré. Na obr. 4 lze vidět obarvená skla použitím kobaltového barviva do sytě modré barvy [10].



Obr. 4 - sklo obarvené kobaltovou modří [11]

2.6.2 Kobalt ve zdravotnictví

Kobalt je obsažen ve vitamínu B12, který se podílí na mnoha zásadních reakcích v lidském těle, zejména tvorbě krve.

Kobalt se používá na radioterapii ve formě izotopu ^{60}Co , jiné izotopy kobaltu jako ^{55}Co se používají na zobrazení poškození mozku a ^{57}Co na detekci nádorů a metastáz.

Kobalt se používá ve slitinách Vitallium, které se skládají z kobaltu, chromu a molybdenu na náhradní kyčle viz. obr. 5, kolenní klouby nebo některé dentální implantáty.

Izotop ^{60}Co se také může používat na sterilizaci chirurgického vybavení [1], [12].



Obr. 5 - umělá náhrada kyčle [13]

2.6.3 Kobalt v katalyzátorech

Kobalt se používá v katalyzátorech při odsiřování ropných produktů nebo zemního plynu. Odhaduje se že, 1 tuna kobaltu dokáže zredukovat 25 tun emisí oxidů síry a 0,75 tun emisí oxidu dusíku. Kobaltové katalyzátory také snižují energií potřebnou na výrobu recyklovatelných plastů, například Polyethylentereftalát [14].

2.6.4 Kobalt v bateriích

V současnosti nevýznamnější využití kobaltu je v bateriích. V roce 2018 bylo využito 42% světové produkce kobaltu viz obr. 3. Používá se v katodách ve formě oxidů kobaltu v lithiových bateriích,

LCO baterie – Lithium Cobalt Oxide – (LiCoO_2) ~ 60% Co

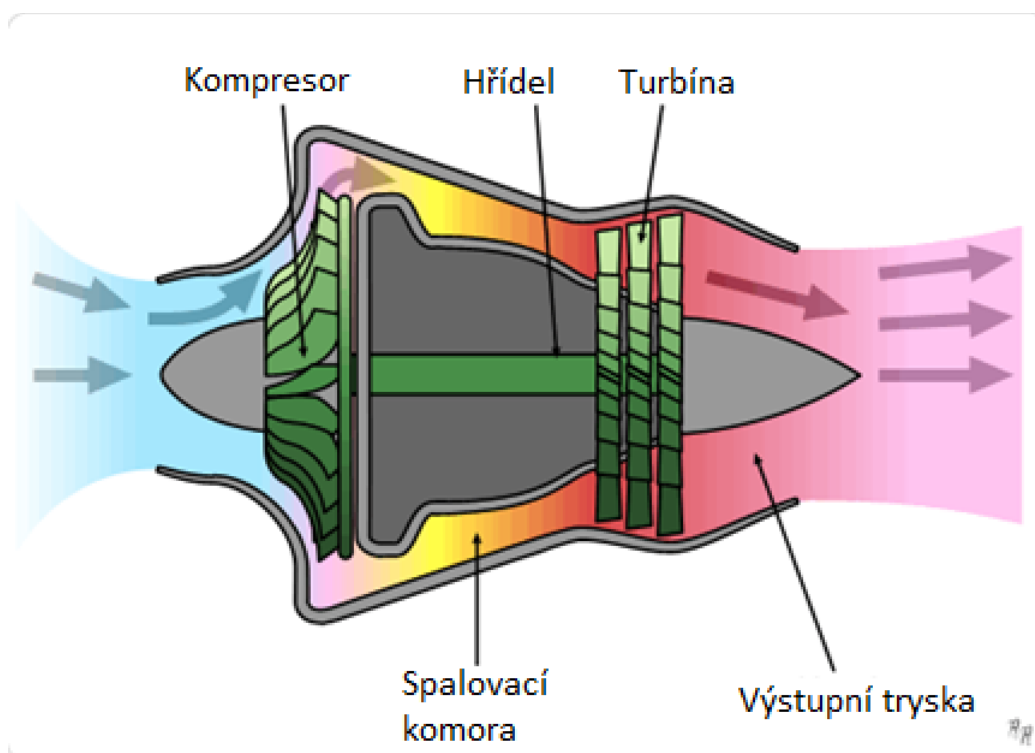
NMC baterie – Lithium NickelManganeseCobalt Oxide: (LiNiMnCoO_2) ~ 15% Co

NCA baterie – Lithium NickelCobalt Aluminium Oxide (LiNiCoAlO_2) ~ 9% Co

Nejpoužívanější typ baterie je LCO.

Také se využívá v bateriích NiCd a NiMH [7], [9].

2.6.5 Kobalt v letectví



Obr. 6 - schéma proudového motoru [15]

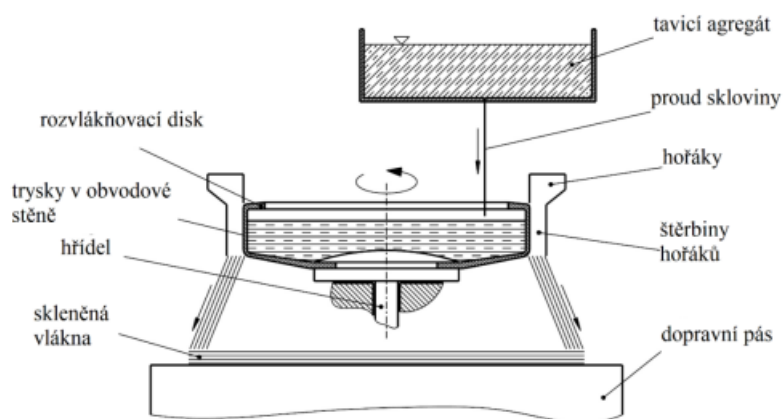
Proudový motor se skládá ze tří hlavních částí, první část je kompresor, přichází vzduch se přes lopatky kompresoru stlačí a jeho teplota vzroste až na 700°C , výše teploty zaleží na typu turbíny. Druhá část se skládá ze spalovací komory, ve stlačovací komoře se míchá zahřátý vysokotlaký vzduch a vstříknuté palivo. Po zapálení směsi má výsledný zahřátý vzduch velmi vysokou teplotu, zahřáté plyny poté putují do třetí části, která se skládá z turbíny. Narážející horký vzduch na lopatky turbíny ji roztáčí. Rotace je přenesena přes hřídel viz obr. 6 a dále pohaní kompresor. Za turbínou ve výstupní trysce se mění tepelná energie na kinetickou a vytváří tah motoru [18].

Účinnost proudových motorů roste se rostoucí teplotou vzduchu na výstupu ze spalovací komory, ta může dosahovat u moderních proudových motorů 2000° až 2200°C , kvůli těmto vysokým teplotám je potřeba lopatky turbíny, na které naráží horské spaliny, zhotovit z velmi odolných žárupevných slitin, například ze superslitiny kobaltu. Ty mají také výhodu, že odolávají sulfidické korozi, jelikož palivo může obsahovat síru, která se přenáší do spaliny a degraduje materiál lopatek [16].

2.6.6 Kobalt ve sklářství

Ve sklářském průmyslu je významné použití kobaltových superslitin na rozvlákňovací hlavy k výrobě skelné vaty. Schéma takovéto jednotky je uvedeno na obr. 7. Roztavené sklo je zahřáté na teplotu 1000° - 1050°C do rychle rotujícího rozvlákňovacího disku. Pomocí odstředivé síly je tekutá sklovina hnaná do trysek v obvodové stěně rozvlákňovacího disku do prostorů hořáků, tam spaliny z hořákových štěrbin proudí vysokou rychlostí a strhnou ztuhlou skelnou vatu přímo na dopravní pás [17].

Díky vysokým teplotám a odstředivým namáháním je zapotřebí slitina s odolností proti tečení za velmi vysokých teplot při zvýšeném mechanickém namáhání, a proto se zde používají kobaltové superslitiny typu stellit.



Obr. 7 – schéma rozvlákňovací jednotky [17]

2.7 Slitiny kobaltu

Slitiny kobaltu můžeme rozdělit podle použití do těchto čtyř skupin.

2.7.1 Slitiny s elektromagnetickými vlastnostmi

Jsou to slitiny s železem, které jsou magneticky měkké, používají se na laminování motorů a generátorů nebo pro slitiny na použití pro permanentní magnety [8].

Další příklad kobaltové elektromagnetické slitiny jsou magnety AlNiCo.

Tab. 2 Typické složení AlNiCo magnetů [19]

Hlavní prvky v magnetech AlNiCo	[hm.%]
Hliník	6–13
Nikl	13–26
Kobalt	0–42
Měď	2–6
Titan	0–9
Niob	0–3
Železo	30–40

I přestože existují silnější magnety na bázi vzácných zemin, AlNiCo magnety mají specifické vlastnosti, jako je například vysoká teplotní stabilita, díky kterým se využívají dodnes [19], [20].



Obr. 8 - Alnico 5 magnet používaný v magnetronové trubici v rané mikrovlnné troubě [21]

2.7.2 Biokompatibilní slitiny

Tyto slitiny se nazývají Vitallium a obsahují převážně kobalt, chrom a molybden. Materiály pro lékařské účely musí odolávat korozi, ale také být dostatečně otěruvzdorné, pro zajištění dlouhodobé životnosti kloubní náhrady. Samozřejmě musí být kompatibilní s lidskou tkání, aby nedocházelo k uvolňování nežádoucích látek do lidského organismu. Kvůli těmto zvýšeným nárokům se používá slitina Vitallium kovaná za tepla, díky čemu se dosáhne vyšší homogenity a lepších mechanických vlastností [22].

2.7.3 Slitiny odolné proti otěru

Slitiny odolné proti otěru jsou převážně tvořeny Co-Cr a jsou silně zpevněny karbidy. Velký rozdíl oproti jiným slitinám kobaltu je vysoký obsah uhlíku a křemíku. Často tyto slitiny obsahují také vysoké množství wolframu [8].

Vysoký obsah uhlíku znamená že je slitina výrazně zpevněná karbidy. Hmotnostní obsah karbidů může dosahovat až 30 %. To je případ slitiny Stellite s obsahem 2,4 %C a vysokým obsahem chromu. Chrom je v těchto slitinách významným legujícím prvkem, zpevňuje matici a je obsažen v mnoha karbidech, nejčastěji v karbidu M_7C_3 . Chrom ve slitině také zvyšuje odolnost proti korozi [8].

2.7.4 Slitiny odolné vůči korozi

Výborné korozní odolnosti dosahují i slitiny odolné proti otěru nebo jiné kobaltové slitiny s vysokým obsahem chromu. Zvýšení odolnosti vůči korozi lze dosáhnout snížením obsahu uhlíku a tedy, snížením množství precipitátů na hranicích zrn a zvýšením homogenity struktury požitím tvářecích procesů, namísto odlévání. Příkladem korozivzdorných slitin jsou tvářené slitiny Co-Ni-Cr-Mo, například slitina MP35N 35% Co; 35% Ni; 20% Cr; 10% Mo [8].

2.7.5 Žárupevné slitiny kobaltu

Tyto slitiny jsou určeny pro práci při zvýšených teplotách. Většina slitin může pracovat maximálně do teplot $0,3 T_t$ (teploty tavení), než se začne projevovat creep a slitiny ztrácejí mechanické vlastnosti. Žárupevné slitiny, také nazývané superslitiny, dokážou pracovat až do $0,9 T_t$. V případě slitin kobaltu jejich pracovní teplota může dosahovat až 1100°C [16].

Superslitiny kobaltu jsou většinou tvořené roztokem Co-Cr-Ni-W. V moderních slitinách se přidává tantal na zlepšení odolnosti vůči vysokoteplotní korozi. Superslitiny kobaltu jsou na rozdíl od častějších superslitin niklu, zpevněny hlavně precipitačně fázemi karbidu, dále se mohou zpevňovat tepelným zpracováním [5], [8].

2.7.5.1 Žárupevnost a požadavky na žárupevné slitiny

Superslitiny kobaltu jsou určeny na práci za vysokých teplot, tato hranice není pevně daná, ale obecně se může říct, že to jsou všechny slitiny, které jsou používány nad pracovní teplotu ocelí určené na použití při zvýšených teplotách. Například oceli 10Cr2Mo, které mají pracovní teplotu do 470°C .

Žárupevné slitiny si musí zachovat určité mechanické vlastnosti za vysokých teplot, které jsou právě nejvíce ovlivňovány teplotou. Tyto požadavky jsou:

- Vysoká dlouhodobá pevnost při tečení
- Vysoká mez v kluzu a tahu
- Odolnost proti křehkému porušení
- Vysoká odolnost proti tepelné a tepelně-mechanické explozi, zvláště proti nízkocyklové únavě
- Stabilita struktury a vlastnosti \rightarrow nízká náchylnost k poklesu zpevnění, ale také naopak malá náchylnost k zpevnění a zkřehnutí
- Vysoký součinitel tepelné vodivosti a nízký součinitel teplotní roztažnosti
- Korozní odolnost

Zvlášť se klade důraz na odolnost proti tečení, které při zvyšujících se teplotách má větší vliv na schopnost materiálu ustát mechanickou zátěž.

Základní procesy vysokoteplotní deformace se dělí na:

- Řízené mechanickým namáháním, které je dále podmíněno teplenou aktivací pohybů dislokací
- Řízené difúzí a podmíněné pohybem atomů a vakancí

Z toho vyplývá, že v žárupevných slitinách chceme omezit pohyb dislokací a difúzi, čehož můžeme dosáhnout zvětšením zrn polykrystalu. V určitých superslitinách niklu jsou zrna eliminována a základní matrice je monokrystalická. Dále můžeme slitinu zpevnit intermetaliky nebo precipitáty [16].

2.7.5.2 Vlastnosti

Žárupevné slitiny kobaltu kromě toho, že odolávají vysokým teplotám, mají i výbornou odolnost proti korozi. Zvlášť užitečné pro petrochemický průmysl je jejich výborná odolnost proti sulfidické korozi i za vyšších teplot. Některé kobaltové superslitiny se dají použít na řezné nástroje díky jejich velmi vysoké tvrdosti a odolnosti proti změnám pevnosti. Moderní kobaltové slitiny s malým obsahem uhlíku jsou dost houževnaté, aby se daly kovat a zároveň zachovat odolnost vůči vysokým teplotám [8].

2.7.5.3 Vliv legujících prvků

Tab .3 Vliv legujících prvků v superslitinách kobaltu [8]

Prvek	Vliv na slitinu	Precipitáty
Chrom	Odolnost proti oxidační a sulfidické korozi	Karbidy: M_7C_6 , $M_{23}C_6$
Molybden, Wolfram	Zpevnění slitiny	Karbidy: M_6C Intermetalika: Co_3M
Tantalum, niobium	Zpevnění slitiny	Karbidy: MC , M_6C Intermetalika: Co_3M
Hliník	Odolnost proti oxidační korozi	Intermetalika: $CoAl$
Titan	Zpevnění slitiny	Karbidy: MC Intermetalika: Co_3Ti , (pokud je ve slitině dostatek niklu) Ni_3Ti
Nikl	Stabilizuje fcc mřížku	Intermetalika: Ni_3Ti
Bor, zirkonium	Zvýšení odolnosti proti křehkému lomu za vysoké teploty	
Uhlík	Umožňuje formování karbidů	Karbidy: MC , M_7C_3 , M_6C , $M_{23}C_6$
Yttrium, lanthanum	Zvyšuje odolnost proti oxidační korozi	

Velmi důležitý prvek je uhlík, který umožňuje tvorbu karbidů. Ty jsou hlavním mechanismem zpevnění většiny žárupevných slitin kobaltu. Zvyšováním obsahu uhlíku se zvýší tvrdost slitiny, ale sníží se odolnost proti korozi a tvárnost. Slitiny s menším obsahem uhlíku mají výbornou odolnost proti korozi, ovšem se sníží také jejich maximální pracovní teplota [8].

2.7.5.4 Karbidy v kobaltových žárupevných slitinách

MC – primární karbid, bývá zastoupen tantalem, titanem, wolframem nebo zirkonem, ve slitinách tvoří bloky orientované do čínských skript.

M_7C_3 – primární karbid, často zastoupen chromem, nejčastěji se nachází mezi zrny.

$M_{23}C_6$ – sekundární karbid, často zastoupen chromem, nejčastěji se nachází mezi zrny.

M_6C – sekundární karbid, často zastoupen wolframem a molybdenem [5], [23].

2.7.5.5 Zpevnění kobaltových žárupevných slitin

Jak bylo dříve zmíněno zpevnění kobaltových žárupevných slitin probíhá precipitací karbidů. Odlévané slitiny jsou převážně zpevněny dvěma primárními karbidy MC a M_7C_3 , tyto karbidy vznikají při tuhnutí. Karbidy MC se ve slitině nachází ve formě čínského skripta a jsou proložené uvnitř zrn. Druhý karbid M_7C_3 se nachází na hranicích zrn a interdendritických oblastech. Distribuci karbidů a jejich typ lze změnit tepelnou úpravou. Výsledné eutektické lamelární karbidy $M_{23}C_6$ a M_6C , které mohou vzniknou, dokážou zvýšit odolnost proti křehkému lomu, tím že nahradí křehké karbidy MC, který může působit jako místo pro iniciaci trhlin. Výsledné zpevnění, ale není tak vysoké jako zpevnění primární gamma fáze - γ v niklových žárupevných slitinách, a proto se následné tepelné zpracování u odlévaných kobaltových žárupevných slitin neprovádí [5].

Tvářené slitiny stejně jako slitiny odlévané jsou převážně zpevněny karbidy, ale narozdíl od slitin odlévaných lze tepelným zpracováním výrazně zvýšit odolnost proti křehkému porušení, ale může dojít ke snížení maximální pracovní teploty [5].

2.7.5.6 Odlévané kobaltové žárupevné slitiny

Tyto slitiny jsou tvořené převážně Kobalt-Chrom matricí, kde se obsah chromu pohybuje přibližně od 18 % až do 30 %, vysoký obsah chromu pomáhá k zvýšení odolnosti proti vysokoteplotní korozi a sulfatační korozi. Chrom také precipitačně zpevňuje slitinu pomocí karbidu Cr_7C_3 a $Cr_{23}C_6$ a substitučně zpevní tuhý roztok. Obsah uhlíku v těchto slitinách se pohybuje od 0,25 % až 1 %. Do odlévaných slitin se přidává značné množství wolframu a niklu. Nikl stabilizuje fcc mřížku, wolfram zpevní tuhý roztok a podporuje tvorbu karbidů. Další prvky, které se používají na zpevnění slitiny jsou tantal, niob, zirkon, vanad a titan [8].

Tab.4 Chemické složení odlévaných kobaltových žárupevných slitin [8]

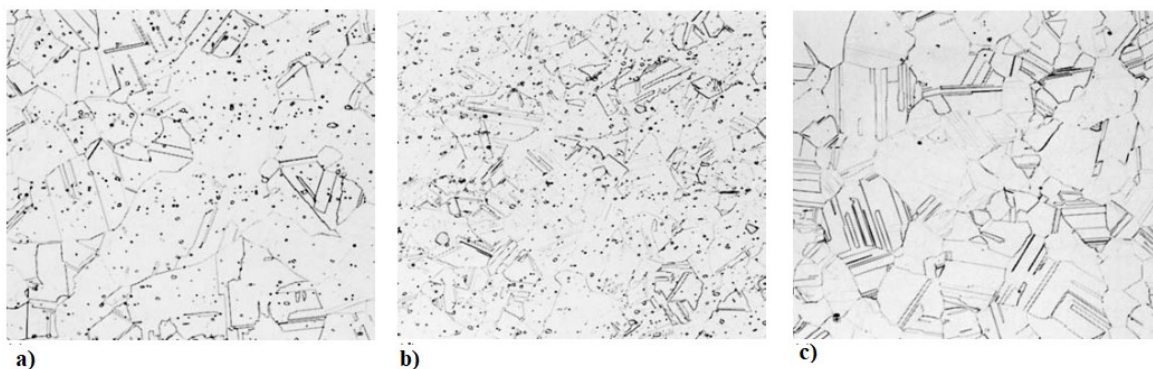
označení slitiny	Chemické složení [%]											
	C	Ni	Cr	Co	Mo	Fe	Al	B	Ti	Ta	W	Zr
AirResist 13	0,45	-	21	62	-	-	3,4	-	-	2	11	-
AirResist 213	0,20	0,5	20	64	-	0,5	3,5	-	-	6,5	4,5	0,1
AirResist 215	0,35	0,5	19	63	-	0,5	4,3	-	-	7,5	4,5	0,1
FSX-414	0,25	10	29	52,5	-	1	-	0,010	-	-	7,5	-
Haynes 25	0,1	10	20	54	-	1	-	-	-	-	15	-
J-1650	0,20	27	19	26	-	-	-	0,02	3,8	2	12	-
MAR-M 302	0,85	-	21,5	58	-	0,5	-	0,005	-	9	10	0,2
Stellite 23	0,40	2	24	65,5	-	1	-	-	-	-	5	-
Stellite 30	0,45	15	26	50,5	6	1	-	-	-	-	-	-
Stellite 31	0,50	10	22	57,5	-	1,5	-	-	-	-	7,5	-
NASA Co-W-Re	0,40	-	3	67,5	-	-	-	-	1	-	25	1

2.7.5.7 Tvářené kobaltové žárupevné slitiny

Tyto slitiny jsou výrazně houževnatější než slitiny odlévané a mají vyšší odolnost proti korozi. Obsahují menší množství uhlíku 0,1 %, i malé množství uhlíku dodává slitinám dostatečné precipitační zpevnění a zároveň zachovává vysokou houževnatost. Karbidické precipitáty jsou složeny hlavně z karbidů M_6C , ten zamezuje růstu zrn při tepelném zpracování a vysokým pracovním teplotám. Pro stabilizaci fcc matrice se do slitiny přidává nikl. Nejčastěji využívané tvářené kobaltové slitiny jsou Haynes 25 a Haynes 188 [8].

Tab.5 Chemické složení tvářených kobaltových žárupevných slitin [8]

označení slitiny	Chemické složení [%]									
	Co	Cr	W	Mo	C	Fe	Ni	Si	Mn	Jiné
Haynes 25	bal.	20	15	-	0,1	3 (max)	10	0,4 (max)	1,5	-
Haynes 188	bal.	22	14	-	0,1	3 (max)	22	0,35	1,25	0,03 La
Inconel 783	bal.	3	-	-	0,03	25,5	28	0,5 (max)	0,5 (max)	5,5 Al, 3 Nb, 3,4 Ti (max)
UMCo-50	bal.	28	-	-	0,02	21	-	0,75	0,75	-
S-816	bal.	20	4	4	0,37	5 (max)	20	1 (max)	1,5	4 Nb

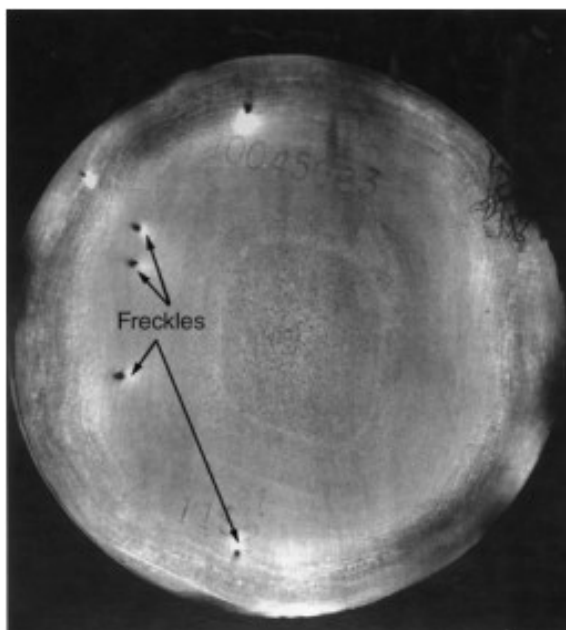


Obr. 9 - Mikrostruktura tvářených žárupevných slitin kobaltu leptaných roztokem kyseliny chlorovodíkové / kyseliny šťavelové při 200x zvětšení a) Hayness 25 b) Hayness 188 c) Ultimet alloy [8]

2.8 Výroba kobaltových žárupevných slitin

Různé požadavky na vlastnosti kobaltových superslitin může značně odlišit způsob výroby a následného tepelného zpracování. Slitiny odolné vůči korozi s vysokým obsahem niklu vyžadují složité výrobní procesy, zatímco slitiny odolné proti opotřebení jsou jednodušší na výrobu [5].

Obecně je výroba superslitin složitější než u běžných slitin oceli, hliníku nebo mědi. Je to dané tím, že kontrolované tuhnutí superslitin je náročnější kvůli velmi vysokému obsahu rozpuštěných látek, proto musí být podmínky tuhnutí pečlivě kontrolovány. Při příliš pomalém tuhnutí mohou vznikat „freckels“ (pihy) viz. obr. 10 což jsou kontinuální kanálky s velmi vysokým obsahem rozpuštěných látek, které poté nejdou rozpustit ani při následujícím tepelném zpracování a vytváří podlouhlé defekty [5].



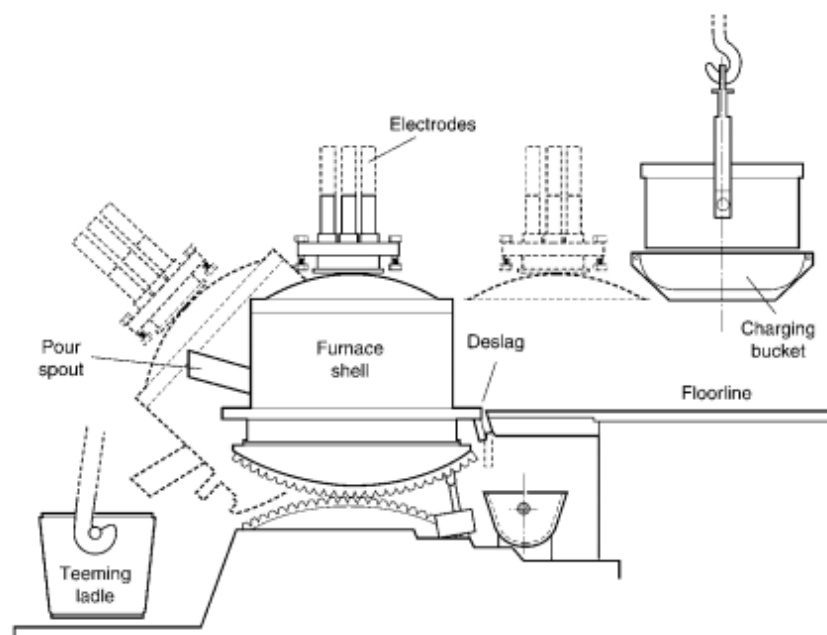
Obr. 10 – defekty „freckels“ v odlitku ze superslitiny [5]

Kobaltové superslitiny se vyrábějí odléváním, tvářením nebo práškovou metalurgií, nejčastěji se ale tyto slitiny odlévají.

Příprava kobaltových superslitin se provádí v elektrických obloukových pecích (EAF-AOD) nebo indukčních pecích. Často se používá kombinace více tavicích metod [5].

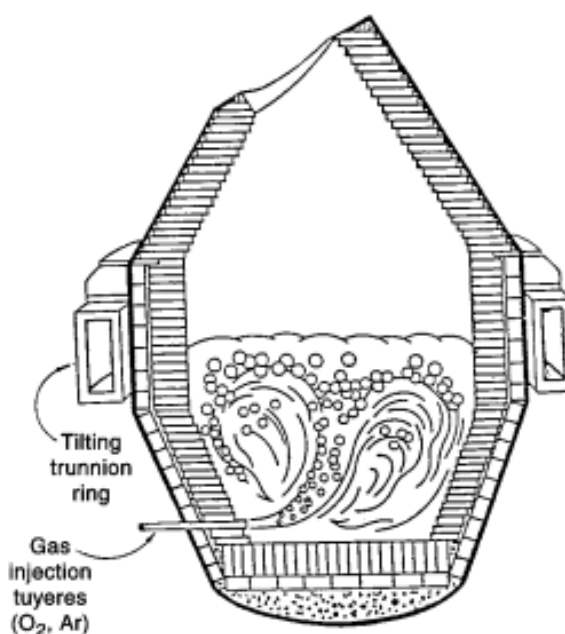
Nejjednodušší a nejlevnější z těchto metod je tavení v elektrické obloukové peci typu AOD – Argon oxygen decarbunization viz. Obr. 12, vyvinutý v 60. letech 20. století pro efektivní tavení ocelí s vysokým obsahem chromu.

Vsázka se roztaví v elektrické obloukové peci viz obr. 11. Struska ve formě CaO odsiřuje slitinu. Tryskou umístěnou pod povrchem taveniny, se fouká kyslík k oxidaci uhlíku, křemíku a hliníku, které potom přecházejí do strusky, reakce s oxidem jsou exotermní a teplo s těchto reakcí udržuje taveninu na požadované teplotě.



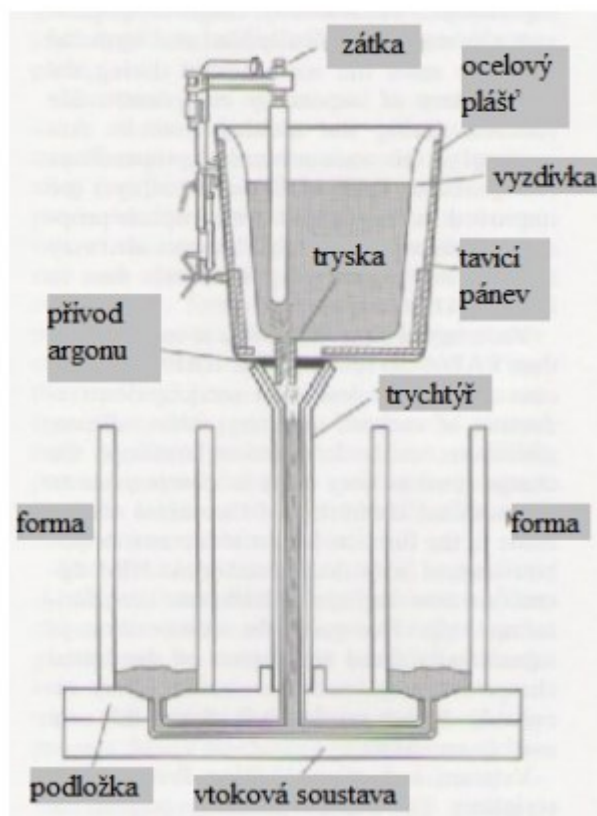
Obr. 11 – schéma elektrické obloukové pece [5]

Po dosažení požadovaného stupně odsíření a chemického složení se tavenina přeleje do AOD nádoby viz. obr 12, kde se směsí kyslíku a argonu dále snižuje obsah síry a redukuje se oxidy drahých kovů zpět na kovy.



Obr. 12 – schéma AOD nádoby [5]

Po dokončení redukce drahých oxidů a odsíření, se do taveniny přidají legury na dosažení finálního požadovaného chemického složení a tavenina se přeleje do lící pánve viz obr.13, ze které se za přívodu argonu odlévají ingoty [5], [24].



Obr. 13 – schéma odlévání ingotů žárupevných slitin [18]

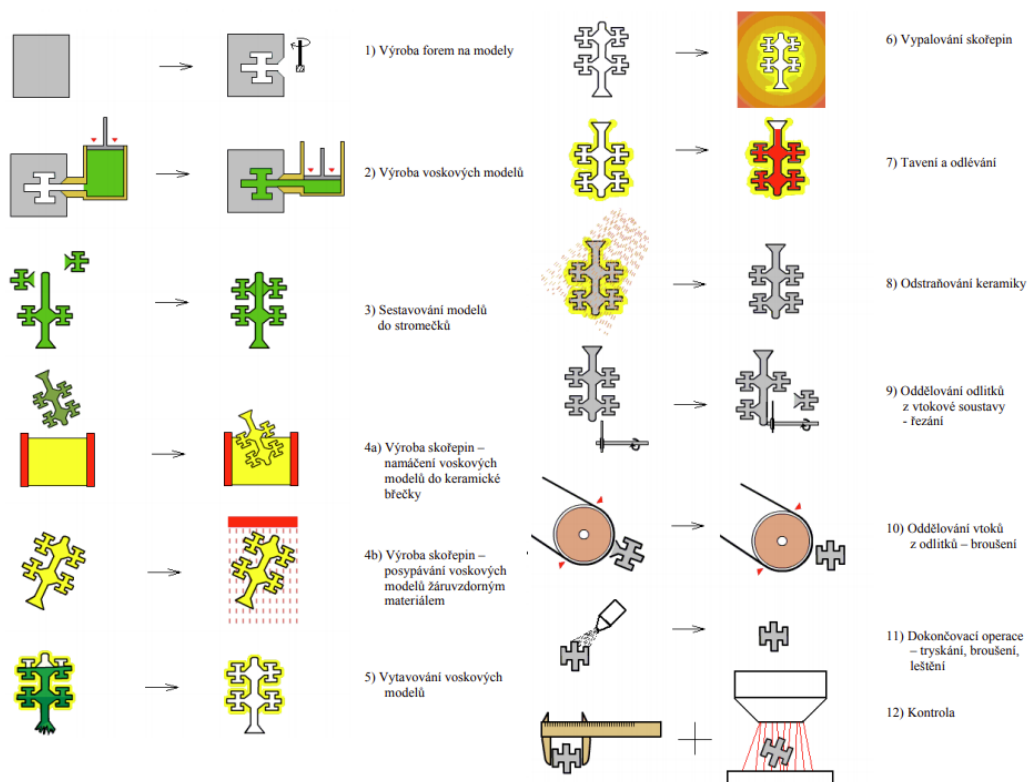
Díky možnosti použití šrotu, aniž by se musel před tím přetavit a do určité míry možnost nahradit určité těžké kovy jako niob a molybden jejich oxidy, lze výrazně snížit cenu vsázky a tím zlevnit celý proces [5].

2.8.1 Odlévání kobaltových žárupevných slitin

Na odlévání kobaltových superslitin se již 60 let používá metoda přesného lití metodou vytavitelného modelu. Použitím této technologie lze odlévat tvarově složité a velmi přesné odlitky. Na obr. 14 jsou uvedeny jednotlivé části procesu přesného lití s vytavitelným modelem. Tato metoda je časově i energeticky náročná, ale díky vysoké přesnosti této metody se sníží náklady na obrábění, které je u kobaltových slitin kvůli jejich vysoké tvrdosti obtížné [5].

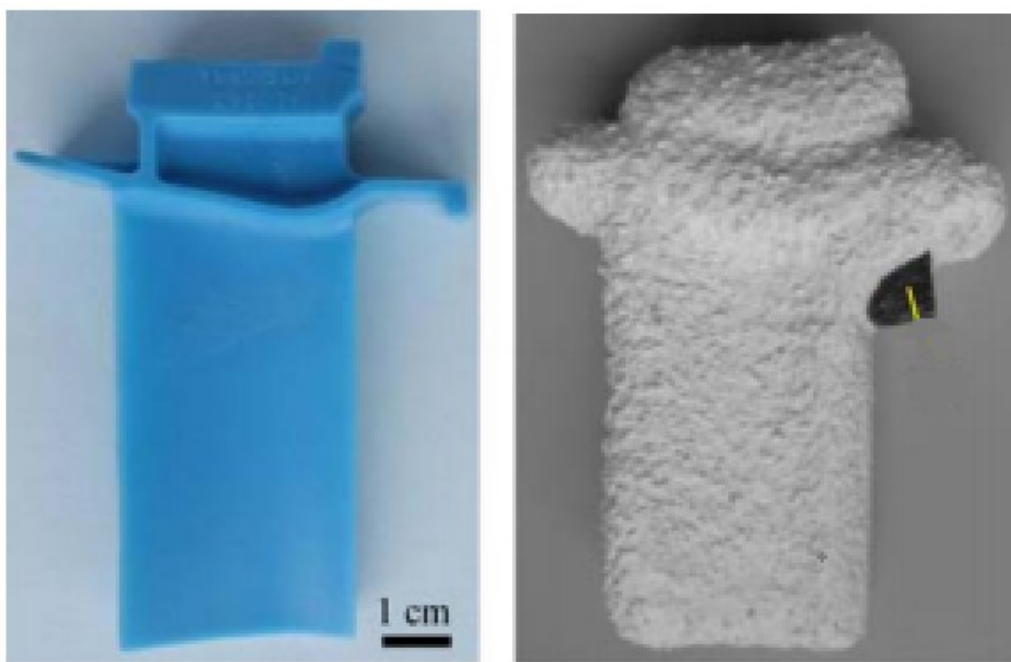
Odlévání metodou vytavitelného modelu, spočívá ve vytvoření přesné keramické skořepinové formy pomocí voskového modelu. Voskový model se vyrobí vstřikovacím lisem. Pokud chceme odlít několik součástí najednou tak se jednotlivé modely spojí ke vtokové soustavě viz obr. 14 bod 3). Následuje výroba samotné keramické formy. Ta se vyrábí nejprve namáčením do keramické břečky, poté se forma posype žáruvzdorným

materiálem a vysuší. Tento proces se opakuje tolikrát, dokud nemá obal požadovanou tloušťku. Následuje vytavení voskového modelu, poté vypálení skořepiny [5].



Obr. 14 Jednotlivé části procesů přesného lití s vytavitelným modelem [26]

Na obr. 15 lze vlevo vidět voskový model lopatky a vpravo už připravený model k odlévání.

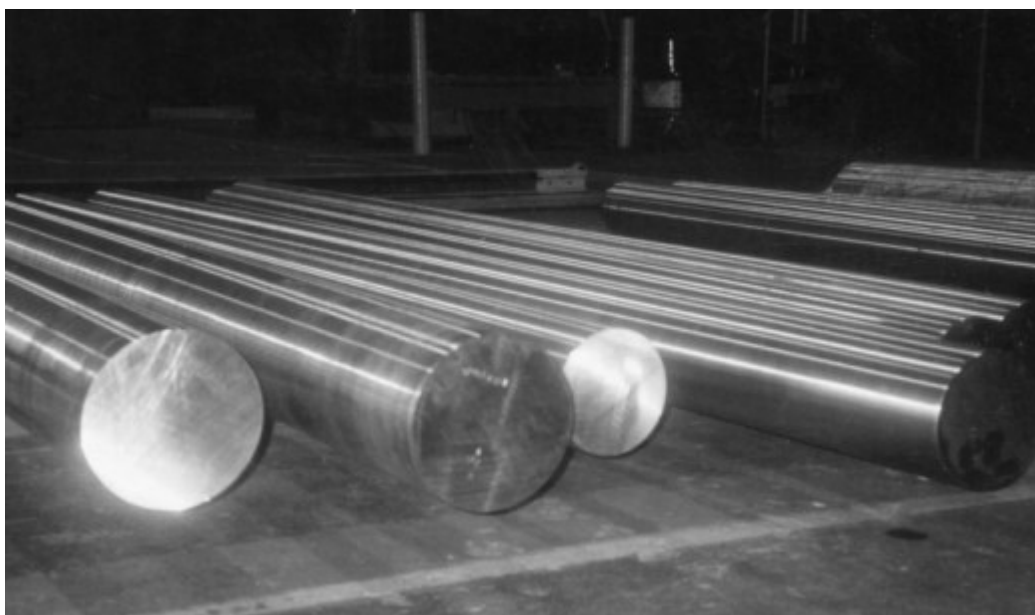


Obr. 15 – model k odlévání lopatky do turbín, vlevo je voskový model, vpravo je hotový model připravený k odlévání. [25]

2.8.2 Kování kobaltových žárupevných slitin

Kované kobaltové superslitiny jsou houževnatější než jejich odlévané protějšky, a tedy vhodné na mechanicky náročnější aplikace [5].

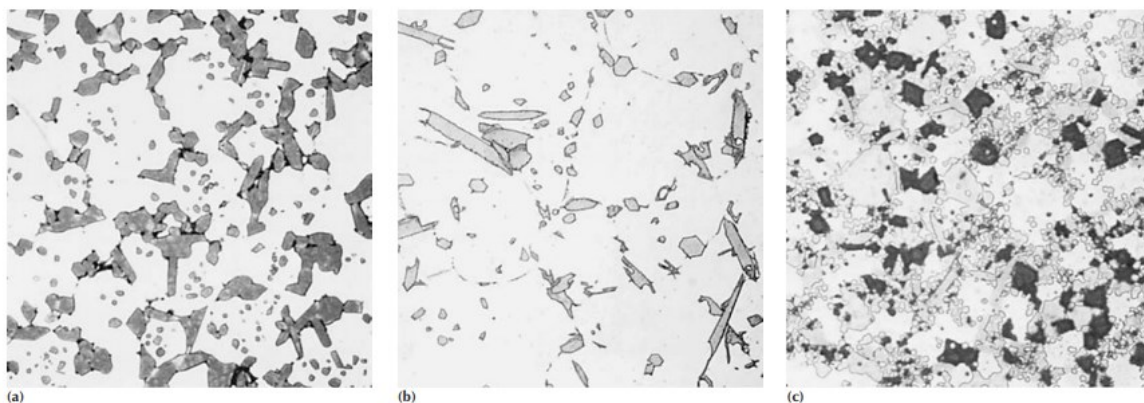
Kování kobaltových superslitin je náročnější než kování superslitin niklu nebo železa. Kobaltové superslitiny se kovou za tepla, při teplotách 1150° – 1230° C [8]. Kobaltové slitiny mají i při vysokých teplotách značnou pevnost a je potřeba ingoty často ohřívat, díky tomu se může zvětšit velikost zrn a tím se sníží mechanické vlastnosti, proto se musí ingoty pomalu a rovnoměrně ohřívat a dbát na finální tepelné zpracování [8].



Obr. 16 Předlitky připravené na rozřezání a následné kování [5]

2.8.3 Výroba kobaltových slitin pomocí práškové metalurgie

Prášková metalurgie se častěji používá u niklových superslitin, ale také se používá u několika kobaltových superslitinách typu stellite s nízkým obsahem boru. Kvůli náročnosti této metody se využívá spíše na sériovou výrobu malých součástí. Součásti vyrobené práškovou metalurgií mají výbornou odolnost proti opotřebení a vynikající mechanické vlastnosti. Na obr. 17 lze vidět mikrostruktury kobaltových slitin vyrobených práškovou metalurgií [5], [8].



Obr. 17 Mikrostruktura kobaltových slitin typu stellit vyrobených pomocí práškové metalurgie při 500x zvětšení. a) Stellit 12 b) Stellit 31 c) Stellit 98M2 [8]

Využitím metod práškové metalurgie lze dosáhnout vysoké homogenity struktury a jemných zrn. Výhodou práškové metalurgie je také tvarová přesnost výsledného výrobku, díky čemuž se sníží náklady na obrábění.

Výroba pomocí práškové metalurgie se obecně skládá z následujících pěti kroků.

- Výroba kovových prášku
- Míchání kovového prášku s jiným kovovým práškem nebo přidání aditiv
- Formování práškové směsi do požadovaného tvaru a velikosti
- Slinování
- Sekundární zpracování (obrábění nebo kování do požadovaného tvaru)

Výsledná mikrostruktura kobaltových superslitin typu stellit vyrobených touto metodou obsahuje kombinaci karbidů M_7C_3 , M_6C a $M_{23}C_6$ v Co-Cr-W matrici [5], [27].

3 Praktická část – Analýza struktury a stanovení mechanických vlastností za zvýšených teplot dvou typů kobaltových žárupevných slitin pro sklářský průmysl

3.1 Materiál a experimentální technika

Strukturní analýza a tahové zkoušky za zvýšených teplot se prováděly na dvou žárupevných slitinách Cobalt stellite a URSA stellite dodány výrobcem DPL Velká Bíteš, jejich chemické složení bylo stanoveno pomocí rtg. fluorescenčního spektrometru SPECTRO XEPOS a je uvedeno v tab.6 a tab.7.

Metalografický rozbor byl proveden pomocí světelného mikroskopu Olympus GX51. Vzorky byly elektrolyticky leptány v leptadle složené z 100ml H₂O + 10g FeCl₃ + 5ml HCl, vzorky se leptaly 15 sekund.

Fázová analýza byla provedena pomocí elektronového řádkovacího mikroskopu JEOL JSM-6490LV s energiově disperzním spektrometrem INCA x-act.

Tahová zkouška se prováděla podle normy EN 10002 na stroji Instron, při teplotách 22° C, 500° C, 600° C, 800° C a 1000° C. Zkušební parametry jsou uvedeny na obrázcích nad tahovými diagramy.

3.2 Výsledky

3.2.1 Chemické složení

Vzorky dvou slitin byly nejdříve podrobeny chemické analýze, výsledky jsou uvedeny v následujících tabulkách tab.6 a tab.7.

Tab.6 Chemické složení slitiny Cobalt stellite

Prvek	Co	Cr	Ni	W	Nb	C	Fe	Si	Mn	S	P
[hm%]	44,84	31,11	11,48	8,41	2,48	0,67	0,48	0,32	0,19	0,009	0,008

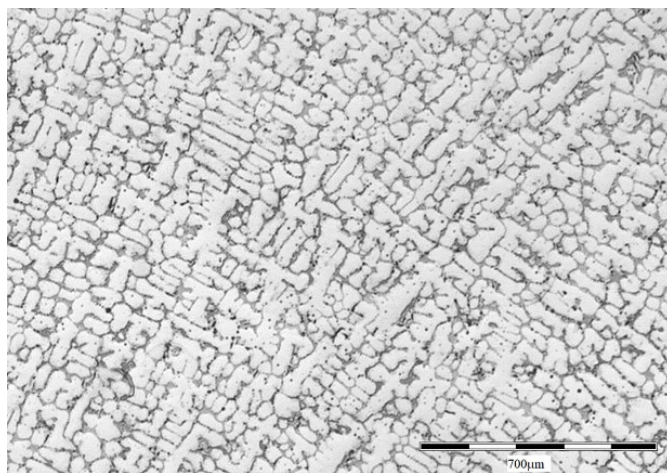
Tab.7 Chemické složení slitiny URSA stellite

Prvek	Co	Cr	Ni	W	Fe	Ta	Si	C	Mn	P	P
[hm%]	31,07	29,50	23,40	7,00	4,80	2,40	0,90	0,70	0,22	0,002	0,001

3.2.2 Mikrostruktura

Mikrostruktura u obou vzorků má dendritickou strukturu viz obr. 18 a 19, která je typická pro tento typ kobaltových slitin.

Matrice slitiny Cobalt stellit je tvořena tuhým roztokem Co a primárně vyloučenými karbidy, ty tvoří skelet na hranicích zrn, na obr.21 lze také vidět že jsou karbidy vyloučené ve formě eutektika.



Obr. 18 Metalografický výbrus slitiny Cobalt stellit

Podobně jako slitina Cobalt stellit, slitina URSA stellit je tvořena tuhým roztokem Co a primárně vyloučenými karbidy, které také tvoří skelet na hranicích zrn. Na obr.23 lze vidět karbidy vyloučené ve formě eutektika.



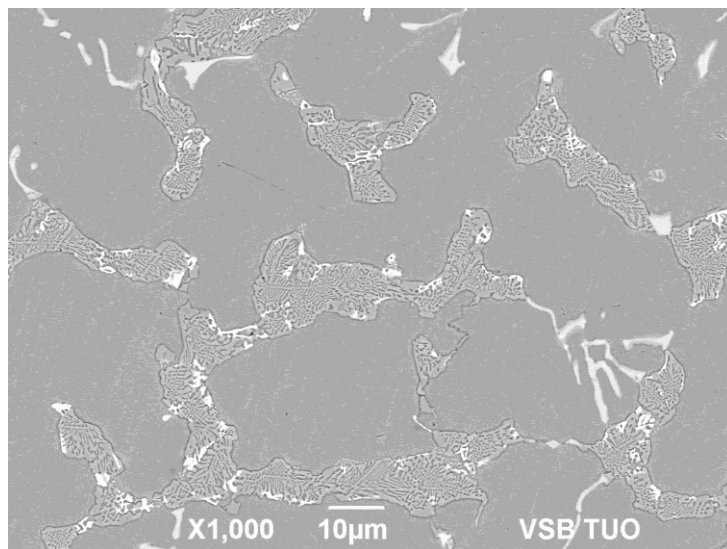
Obr. 19 Metalografický výbrus slitiny URSA stellit

3.2.3 Fázová analýza

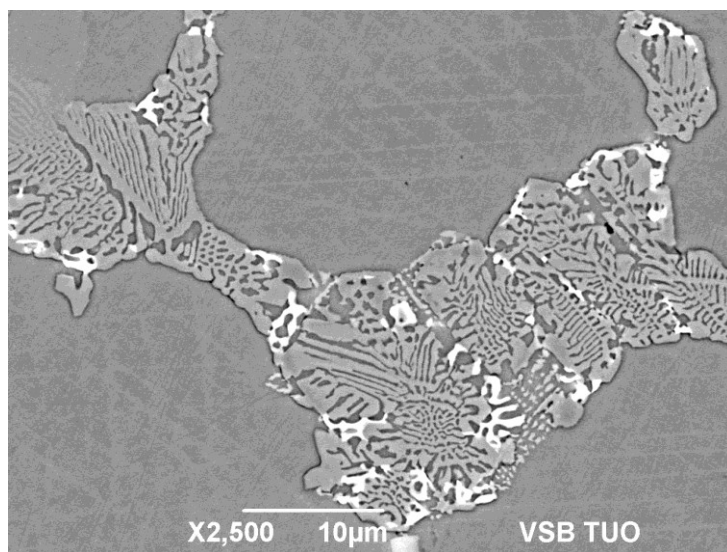
Fázová analýza byla provedena pomocí řádkovacího elektronového mikroskopu. Na obr.20 a 22 lze vidět kobaltovou matici a primární karbidy vyloučené ve formě eutektika a čínského

písma, světlé části eutektické fáze obsahují karbidy bohaté na W, tmavší části fáze jsou bohatší na Cr. Na obrázcích 21 a 23 lze vidět detail eutektické fáze primárních karbidů. V obou slitinách se vyskytují stejné karbidické fáze.

Cobalt stellite:

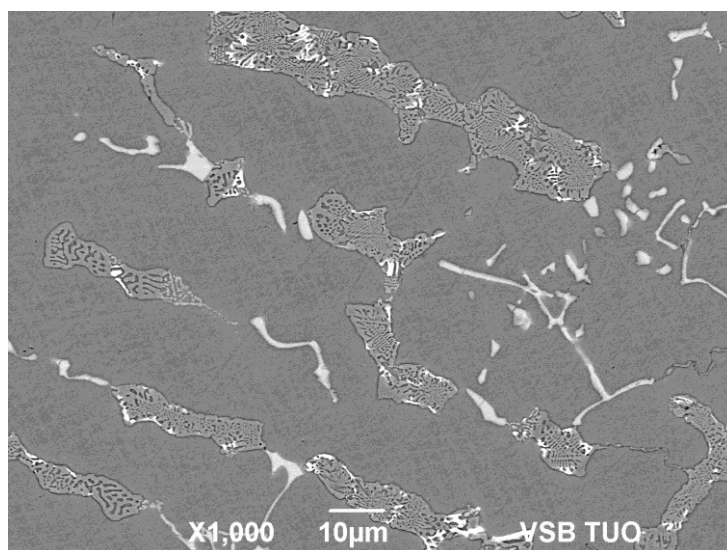


Obr. 20 Elektronová mikroskopie – fáze ve slitině Cobalt stellite

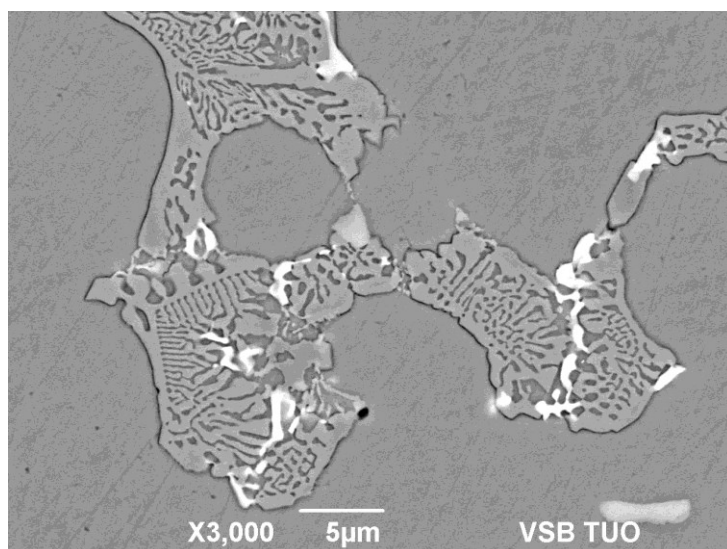


Obr. 21 Elektronová mikroskopie – detail eutektické fáze Cobalt stellite

URSA stellit



Obr. 22 Elektronová mikroskopie – fáze ve slitině URSA stellit



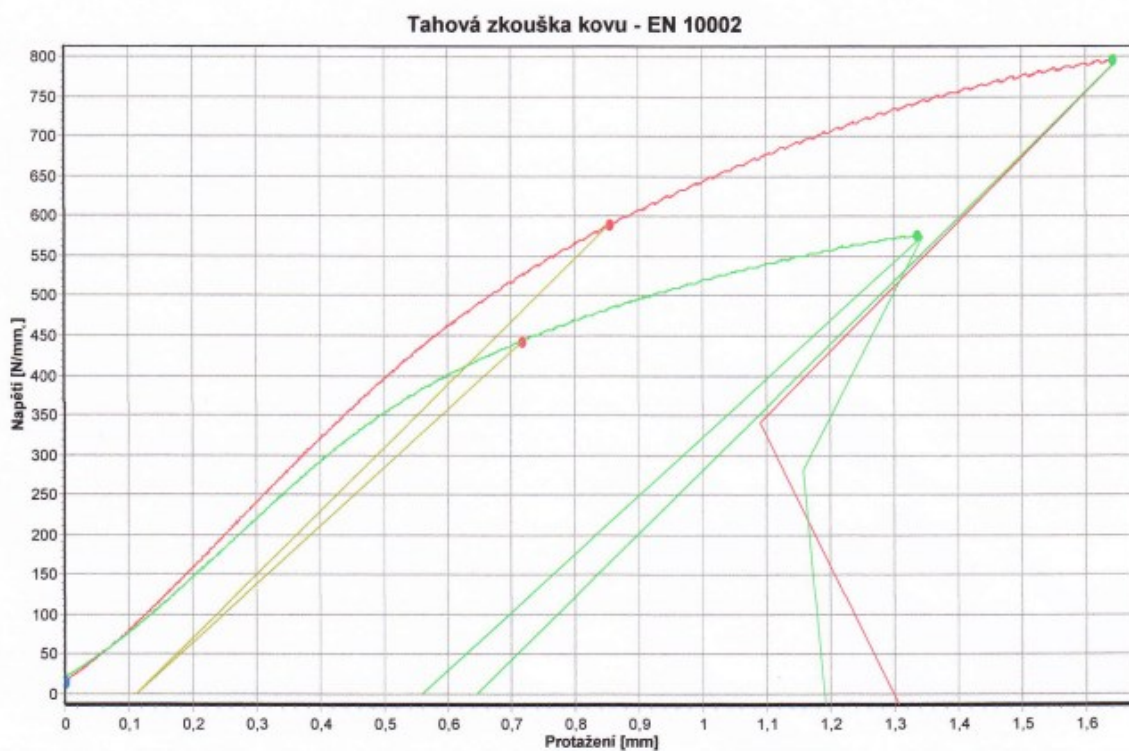
Obr. 23 Elektronová mikroskopie – detail eutektické fáze URSA stellit

3.2.4 Mechanické vlastnosti za zvýšených teplot

Pro určení mechanických vlastností za zvýšených teplot se u obou vzorků slitin provedla tahová zkouška při teplotách 22° C, 500° C, 600° C, 800° C a 1000° C na stroji typu Instron. Při tahové zkoušce tyto slitiny kobaltu nevykazovaly výraznou mez kluzu, proto se použil parametr smluvní meze kluzu $R_{p0,2}$. Diagramy tahových zkoušek spolu se zkušebními parametry jsou níže uvedeny na obr. 24, 25, 26, 27 a 28. Průběh napětí pro slitinu Cobalt stellit je označen červenou čarou, průběh napětí pro slitinu URSA stellit je označen zelenou čarou.

Zkušební parametry

Zkušební norma: Tahová zkouška kovu - EN 10002
 Typ stroje: Instron
 Snímač síly: 200kN
 Průtahoměr: Dráha
 Zadání délek: $L_e = 55 \text{ mm}$; $L_c = 60 \text{ mm}$; $L_0 = 50 \text{ mm}$
 Zkušební rychlosti: $V_0 = 2,5 \text{ mm/min}$; $V_1 = 5 \text{ mm/min}$



Obr. 24 Tahový diagram tahové zkoušky prováděné za pokojové teploty 22° C.

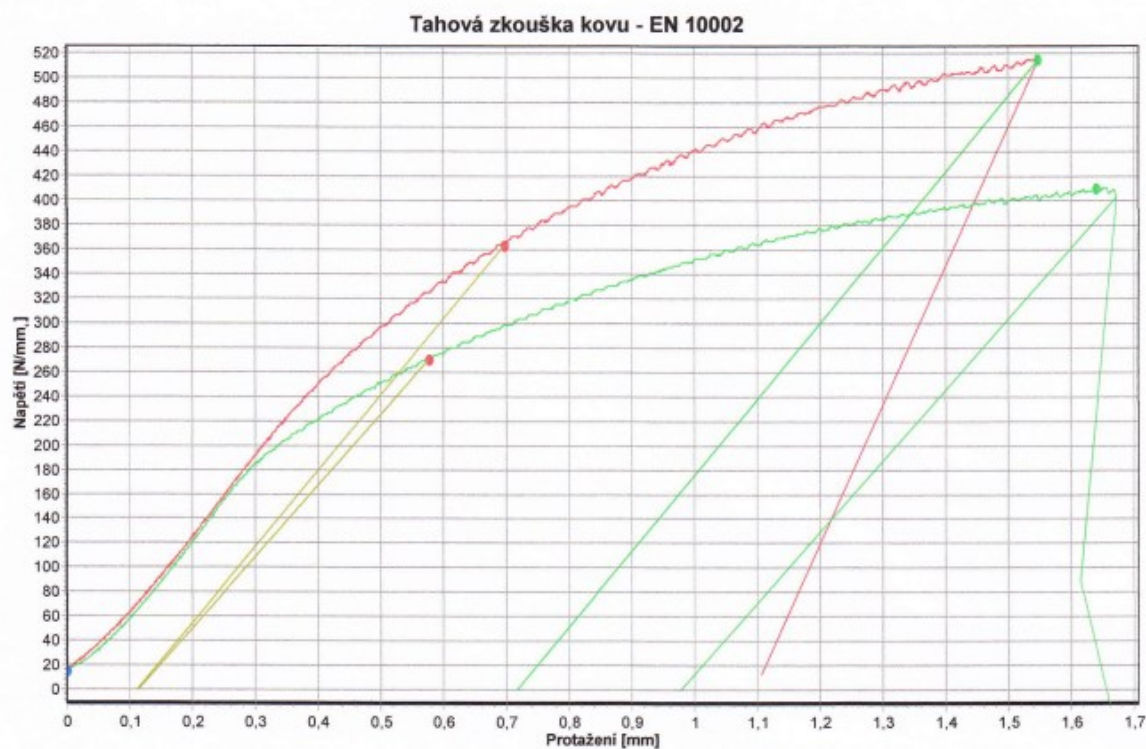
Tab.8 Výsledky tahové zkoušky při teplotě 22° C

Vzorek	$R_{p0,2}$ [MPa]	R_m [MPa]	A [%]	Z [%]
Cobalt stellite	589	797	1,1	1,6
URSA stellite	443	578	1,3	1,3

$R_{p0,2}$ – smluvní mez kluzu, R_m – mez pevnosti, A – tažnost, Z – kontrakce

Zkušební parametry

Zkušební norma: Tahová zkouška kovu - EN 10002
 Typ stroje: Instron
 Snímač síly: 200kN
 Průtahoměr: Dráha
 Zadání délek: $L_e = 55 \text{ mm}$; $L_c = 60 \text{ mm}$; $L_0 = 50 \text{ mm}$
 Zkušební rychlosti: $V_0 = 2,5 \text{ mm/min}$; $V_1 = 5 \text{ mm/min}$



Obr. 25 Tahový diagram tahové zkoušky při teplotě 500°C

Tab.9 Výsledky tahové zkoušky při teplotě 500°C

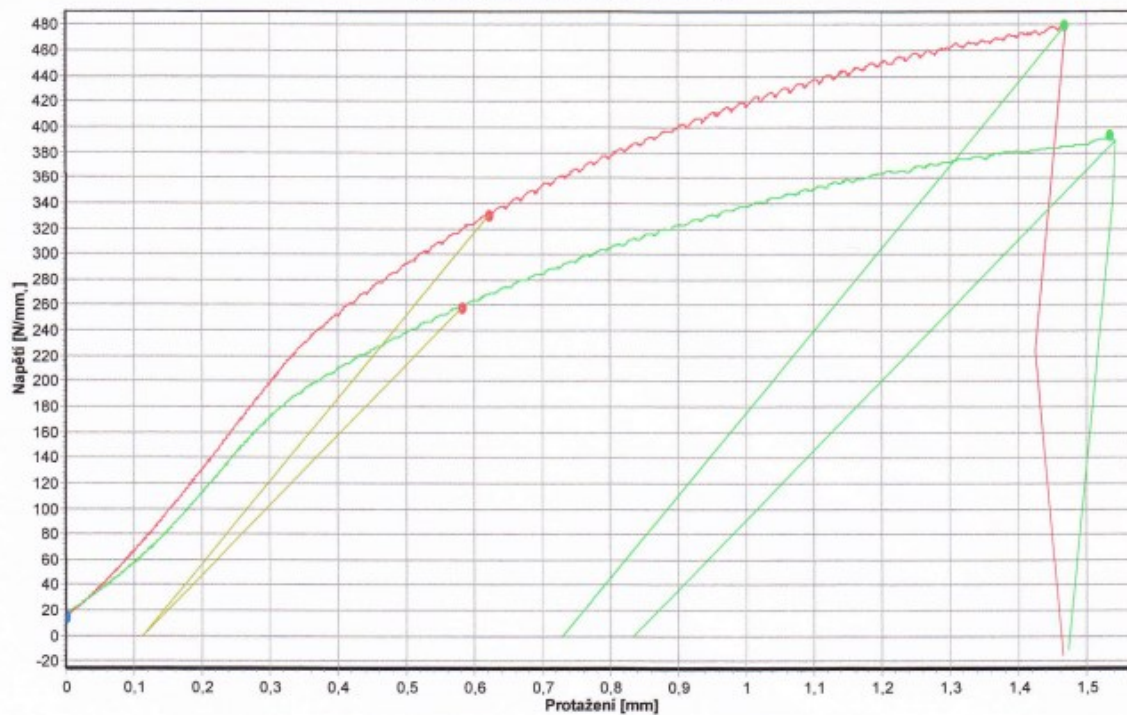
Vzorek	$R_{p0,2}$ [MPa]	R_m [MPa]	A [%]	Z [%]
Cobalt stellite	363	516	1,0	3,7
URSA stellite	270	411	2,6	1,5

$R_{p0,2}$ – smluvní mez kluzu, R_m – mez pevnosti, A – tažnost, Z – kontrakce

Zkušební parametry

Zkušební norma: Tahová zkouška kovu - EN 10002
 Typ stroje: Instron
 Snímač síly: 200kN
 Průtahoměr: Dráha
 Zadání délek: $L_e = 55 \text{ mm}$; $L_c = 60 \text{ mm}$; $L_0 = 50 \text{ mm}$
 Zkušební rychlosti: $V_0 = 2,5 \text{ mm/min}$; $V_1 = 5 \text{ mm/min}$

Tahová zkouška kovu - EN 10002



Obr. 26 Tahový diagram tahové zkoušky při teplotě 600°C

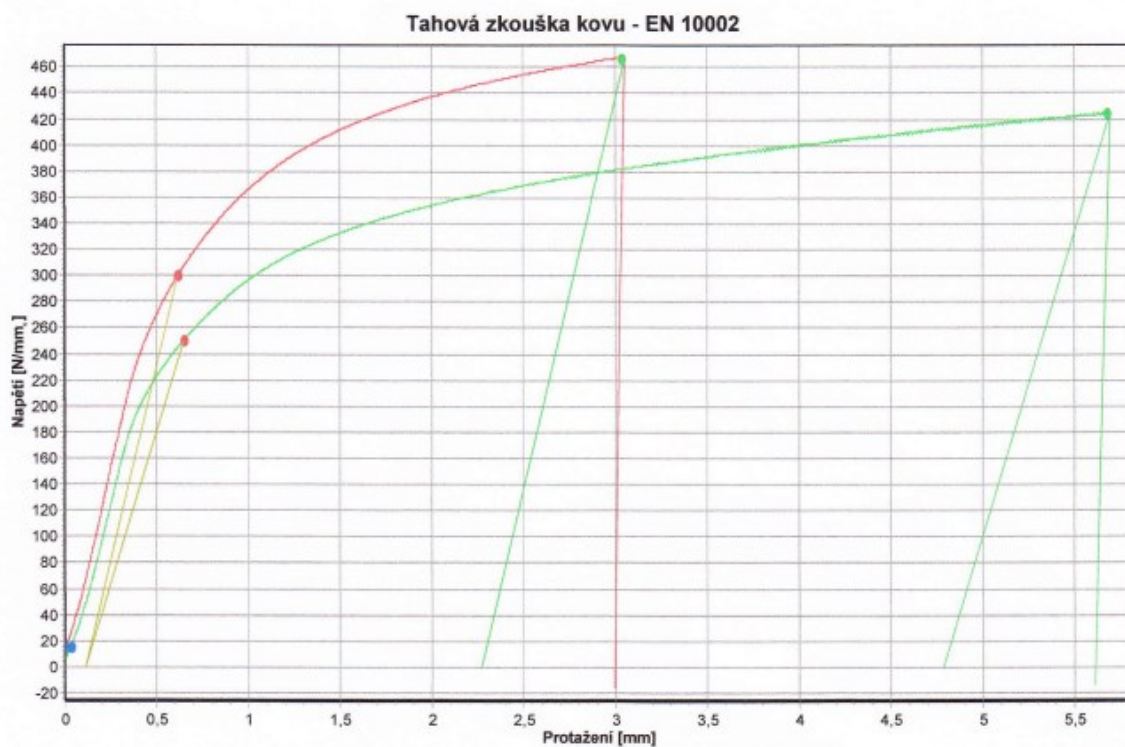
Tab.10 Výsledky tahové zkoušky při teplotě 600°C

Vzorek	$R_{p0,2}$ [MPa]	R_m [MPa]	A [%]	Z [%]
Cobalt stellite	330	481	2,3	4,7
URSA stellite	258	394	2,5	2,0

$R_{p0,2}$ – smluvní mez kluzu, R_m – mez pevnosti, A – tažnost, Z – kontrakce

Zkušební parametry

Zkušební norma: Tahová zkouška kovu - EN 10002
 Typ stroje: Instron
 Snímač síly: 200kN
 Průtahoměr: Dráha
 Zadání délek: $L_e = 55 \text{ mm}$; $L_c = 60 \text{ mm}$; $L_0 = 50 \text{ mm}$
 Zkušební rychlosti: $V_0 = 2,5 \text{ mm/min}$; $V_1 = 5 \text{ mm/min}$



Obr. 27 Tahový diagram tahové zkoušky při teplotě 800°C

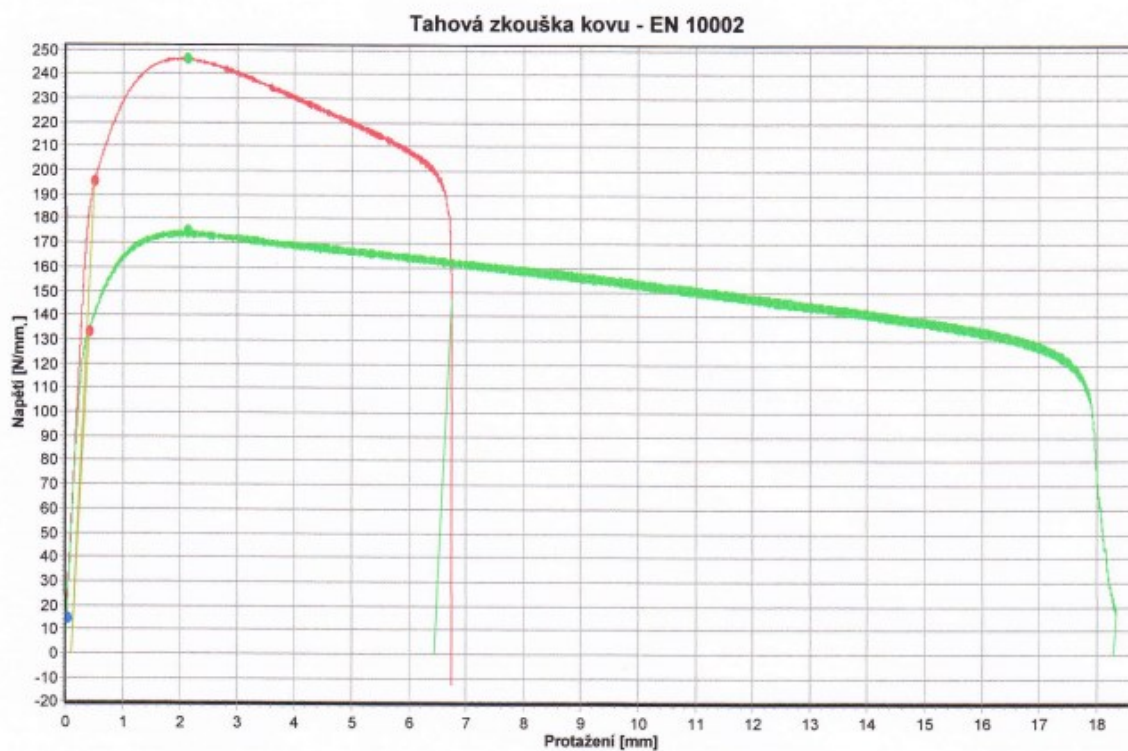
Tab.11 Výsledky tahové zkoušky při teplotě 800°C

Vzorek	$R_{p0,2}$ [MPa]	R_m [MPa]	A [%]	Z [%]
Cobalt stellite	300	467	4,1	4,6
URSA stellite	251	425	8,0	7,2

$R_{p0,2}$ – smluvní mez kluzu, R_m – mez pevnosti, A – tažnost, Z – kontrakce

Zkušební parametry

Zkušební norma: Tahová zkouška kovu - EN 10002
 Typ stroje: Instron
 Snímač síly: 200kN
 Průtahoměr: Dráha
 Zadání délek: $L_e = 55 \text{ mm}$; $L_c = 60 \text{ mm}$; $L_0 = 50 \text{ mm}$
 Zkušební rychlosti: $V_0 = 2,5 \text{ mm/min}$; $V_1 = 5 \text{ mm/min}$



Obr. 28 Tahový diagram tahové zkoušky při teplotě 1000° C

Tab. 12 Výsledky tahové zkoušky při teplotě 1000° C

Vzorek	$R_{p0,2}$ [MPa]	R_m [MPa]	A [%]	Z [%]
Cobalt stellite	196	247	10,7	11,8
URSA stellite	134	175	34,9	35,6

$R_{p0,2}$ – smluvní mez kluzu, R_m – mez pevnosti, A – tažnost, Z – kontrakce

4 Závěr

Cílem této práce byla analýza struktury a stanovení mechanických vlastností za zvýšených teplot dvou typů kobaltových žárupevných slitin pro sklářský průmysl.

V teoretické části jsou uvedeny základní vlastnosti kobaltu, jeho výroba, použití v různých průmyslových odvětvích a rozdělení kobaltových slitin. U těchto slitin byly dále uvedeny jejich vlastnosti, a zvláště byl kladen důraz na žárupevné slitiny.

V praktické části byla provedena metalografická analýza a fázová elektronomikroskopická analýza dvou kobaltových žárupevných slitin pro sklářský průmysl, Cobalt stellit a URSA stellit. Taktéž byly stanoveny jejich mechanické vlastnosti za zvýšených teplot.

Metalografickou analýzou se vyhodnotila mikrostruktura obou slitin. Obě slitiny vykazovali dendritickou strukturu. Matrice obou slitin byla tvořena tuhým roztokem kobaltu a primárně vyloučenými karbidy na hranicích zrn viz obr. 18 a 19.

Pomocí elektronového mikroskopu byly analyzovány fáze vyskytující se ve slitinách. Na obr. 20 a 22 lze vidět vyloučené karbidy a na obr. 21 a 23 eutektika. Světlé části eutektické fáze obsahovaly karbidy bohaté na W a tmavé části eutektické fáze obsahovali karbidy bohatší na Cr.

Mechanické vlastnosti se snižovaly se zvyšující teplotou, avšak slitina Cobalt stellit si zachovala vyšší mez pevnosti, ale dosáhla nižší tažnosti než slitina URSA stellit. Obě slitiny si zachovaly vysokou mez pevnosti až do teplot 800° C.

Seznam použité literatury

- [1] Kobalt. In: *Http://www.prvky.com/* [online]. Česká republika, 2009 [cit. 2021-04-12]. Dostupné z: <http://www.prvky.com/27.html>
- [2] History of Cobalt. In: *Https://www.cobaltinstitute.org* [online]. Gildford: Cobalt Institute, 2020 [cit. 2021-04-12]. Dostupné z: <https://www.cobaltinstitute.org/history-of-cobalt.html>
- [3] Cobalt Statistics and Information. In: *Https://www.usgs.gov/* [online]. 2020 [cit. 2021-04-12]. Dostupné z: <https://www.usgs.gov/centers/nmic/cobalt-statistics-and-information>
- [4] Fairphone. 6_pano_lsm site copper_fairphone. *Https://www.flickr.com/* [online]. 2017 [cit. 2021-4-26]. Dostupné z: <https://www.flickr.com/photos/fairphone/>
- [5] DONACHIE, Matthew J. and Stephen James DONACHIE. *Superalloys: a technicalguide*. 2nd ed. Materials Park: ASM International, 2002. 439 s. ISBN 0-87170-749-7
- [6] CRUNDWELL, Frank K. *Extractive Metallurgy of Nickel, Cobalt and Platinum-Group Metals*. 1. United Kingdom: Elsevier, 2011. ISBN 978-0-08-096809-4.
- [7] BU-310 How does Cobalt Work in Li-ion? In: *Https://batteryuniversity.com/* [online]. Isidor Buchmann, 2018 [cit. 2021-04-12]. Dostupné z: https://batteryuniversity.com/learn/article/bu_310_cobalt
- [8] DAVIS, J. R. *ASM speciality handbook: Nickel, cobalt, and their alloys*. Materials Park: ASM International, 2000. ISBN 0-87170-685-7.
- [9] MRÁZEK, Jan. *Strukturně fázová analýza kobaltové slitiny typu stellit Structure and phase analysis of a cobalt alloy of the stellite type*. Ostrava, 2019. Bakalářská práce. Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava Fakulta materiálově – technologická.
- [10] Inks and Pigments. In: *Https://www.cobaltinstitute.org/* [online]. Gildford: Cobalt Institute, 2020 [cit. 2021-04-12]. Dostupné z: <https://www.cobaltinstitute.org/inks-and-pigments.html>
- [11] Public Doman, *Bristol blue glass* [online]. [cit. 2021-04-12]. Dostupné z: <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=236092>
- [12] Cobalt in Healthcare. In: *Https://www.cobaltinstitute.org/* [online]. Gildford: Cobalt Institute, 2020 [cit. 2021-04-12]. Dostupné z: <https://www.cobaltinstitute.org/healthcare.html>
- [13] JONES, Carl, Nikolai BRIFFA, Joshua JACOB2 a Richard HARGROVE. *Bipolar hip prosthesis*. Wikipedia [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2017 [cit. 2021-4-20]. Dostupné z: <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=74093647>.

-
- [14] Catalysts. In: *Https://www.cobaltinstitute.org/* [online]. Gildford: Cobalt Institute, 2020 [cit. 2021-04-12]. Dostupné z: <https://www.cobaltinstitute.org/catalysts.html>
- [15] Emoscopes. Turbojet operation- centrifugal flow. Wikimedia Commons: the free media repository [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2005 [cit. 2021-4-20]. Dostupné z: <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=460133>.
- [16] HERNAS, A., et al.: Žárupevné oceli a slitiny. 2. vyd. Ostrava: VŠB – TU Ostrava, 2009. 389 s. ISBN 978-80-248-2187-0
- [17] JOCH, Antonín. Vývoj kovových materiálů se zvýšenou životností pro sklářské nástroje: zkrácená verze Ph.D. Thesis. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav materiálového inženýrství – odbor slévárenství, c2004. ISBN 80-214-2589-x.
- [18] DRONG, Zuzana. *Materiálový rozbor kobaltových slitin na výrobu rozvláknovacích hlav pro sklářský průmysl*. ostrava, 2019. diplomová práce. Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava Fakulta materiálově – technologická. Vedoucí práce Prof. Ing. Zdeněk Jonšta.
- [19] How Alnico Magnets are made. In: *Https://e-magnetsuk.com/* [online]. Berkhamsted [cit. 2021-04-12]. Dostupné z: <https://e-magnetsuk.com/alnico-magnets/how-alnico-magnets-are-made/>
- [20] Magnetic Alloys. In: *Https://www.cobaltinstitute.org/* [online]. Gildford: Cobalt Institute, 2020 [cit. 2021-04-12]. Dostupné z: <https://www.cobaltinstitute.org/magnetic-alloys.html>
- [21] Chetvorno. Magnetron magnet. *Wikimedia Commons: the free media repository* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2013 [cit. 2021-4-20]. Dostupné z: <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=460133>.
- [22] Prosthetic Alloys. In: *Https://www.cobaltinstitute.org/* [online]. Gildford: Cobalt Institute, 2020 [cit. 2021-04-12]. Dostupné z: <https://www.cobaltinstitute.org/prosthetic-alloys.html>
- [23] JIANG, W.H., X.D. YAO, H.R. GUAN a Z.Q. HU. Secondary M6C precipitation in a cobalt-base superalloy. *Journal of materials science letters*. China: Kluwer Academic Publishers, 1999, 18, 303-305. ISSN 0261-8028.
- [24] Argono-kyslíkový dekarbonizační (AOD) konvertor. In: *Https://www.carmeuse.com/* [online]. Berkhamsted [cit. 2021-04-12]. Dostupné z: <https://www.carmeuse.com/cz-cz/argono-kyslikovy-dekarbonizacni-aod-konvertor>
- [25] Ma, D. Novel casting processes for single-crystal turbine blades of superalloys. *Front. Mech. Eng.* **13**, 3–16 (2018). <https://doi.org/10.1007/s11465-018-0475-0>
- [26] HERMAN, Aleš. Lítí na vytavitelný model [online]. Praha: Skupina slévání ÚST, FS ČVUT Praha, 2009 [cit. 2021-04-12]. Dostupné z <http://u12133.fs.cvut.cz/assets/subject/files/32/presne-liti-na-vytavitelny-model.pdf>
-

-
- [27] SKOTNICOVÁ, Kateřina a Miroslav KURSA. *Prášková metalurgie: studijní opora*. Ostrava: VŠB – Technická univerzita Ostrava, 2014. ISBN 978-80-248-3596-9